

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-149822

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/11

C08G 77/14

(21)Application number : 2002-217771

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.2002

(72)Inventor : YAHAGI AKIRA
KAMIYA YASUNORI
MORIUMA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 2001231223
2001257446Priority date : 31.07.2001
28.08.2001Priority country : JP
JP

(54) RESIN COMPOSITION FOR INTERMEDIATE LAYER OF TRILAMINAR RESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for the intermediate layer of a trilaminar resist capable of forming a crack-free cured film less liable to a change with time and excellent in storage stability as the intermediate layer which does not dissolve during coating process with an upper layer resist and forms no mixing layer at the interface between the intermediate layer and the upper layer resist when a ketone type solvent or an aromatic solvent is used as a solvent for the upper layer resist. SOLUTION: The resin composition comprises (A) a polyorganosilsesquioxane resin having two or more oxetane groups in one molecule and having a weight average molecular weight of 1,000-50,000 and (B) a compound which generates an acid under an electron beam or heat.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

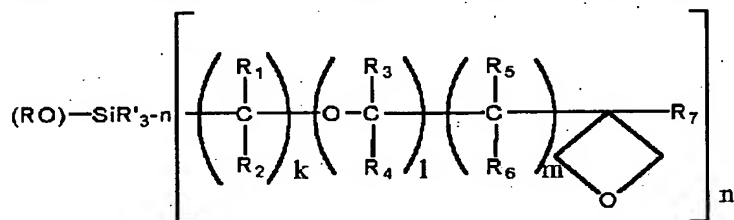
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) the polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight it has two or more oxetane radicals in intramolecular, and is 1,000-50,000, and (B) -- electromagnetism -- the resin constituent for three-layer resist interlayers characterized by coming to contain the compound which generates an acid with a line or heat.

[Claim 2] The resin constituent according to claim 1 which furthermore has a hydroxyl group in (C) intramolecular, and comes to contain the polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight is 1,000-50,000.

[Claim 3] (A) The resin constituent according to claim 1 or 2 which is resin which polyorgano silsesquioxane resin made more than organic silicon compound dyad [that is shown by the general formula (1)] react, and obtained, or is resin which at least 1 molecule of the organic silicon compound shown by more than organic silicon compound dyad [that is shown by the general formula (1)] and general formula (2) - (5) was made to react, and was obtained.



(1)

(RO)4Si (2)

(RO)3SiR8 (3)

(RO)2SiR9R10 (4)

(RO)SiR11R12R13 (5)

(R expresses a methyl group or an ethyl group among a formula. R') A methoxy group, an ethoxy radical, or the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20 is expressed independently, respectively. R1-R7 independently, a hydrogen atom is expressed, or the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20 is expressed, R8-R13 express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20 independently, respectively, k, l, and m express the integer of 0-20 independently, respectively, and n expresses the integer of 1-3, respectively.

[Claim 4] (A) The resin constituent according to claim 1 to 3 which is polio KISETA nil silsesquioxane which at least 1 molecule of the polyorgano silsesquioxane resin obtained by polyorgano silsesquioxane resin hydrolyzing at least one of the organic silicon compounds

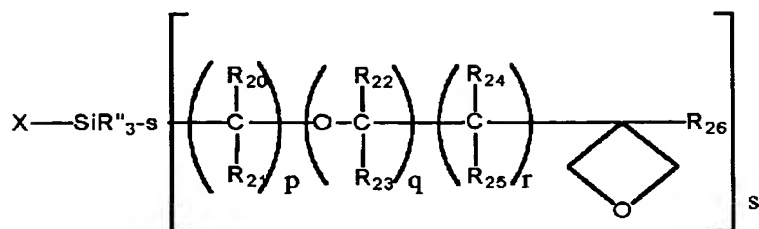
shown by general formula (6) – (9) and more than organic silicon compound dyad [that are shown by the general formula (10)] were made to react, and was obtained.

(RO)₄Si (6)

(RO)₃SiR₁₄ (7)

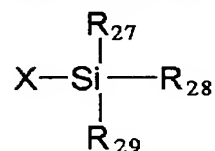
(RO)₂SiR₁₅R₁₆ (8)

(RO)SiR₁₇R₁₈R₁₉ (9)



(10)

(X expresses a halogen atom among a formula and R expresses a methyl group or an ethyl group. R'', and R₁₄–R₁₉) independently, the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1–20 is expressed, R₂₀–R₂₆ express a hydrogen atom respectively and independently, or the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1–20 is expressed, p, q, and r express the integer of 0–20 independently, respectively, and s expresses the integer of 1–3, respectively. [Claim 5] (A) The resin constituent according to claim 1 to 4 whose polyorgano silsesquioxane resin is resin by which the end closure was carried out with the organic silicon compound shown by the general formula (11).

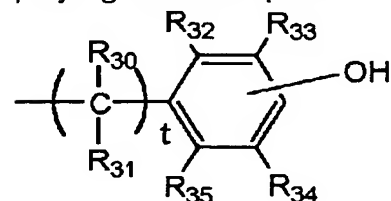


(11)

(X expresses a halogen atom among a formula and R₂₇–R₂₉ express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1–20 independently, respectively.)

[Claim 6] (C) The resin constituent according to claim 2 to 5 whose hydroxyl group of polyorgano silsesquioxane resin is a phenolic hydroxyl group.

[Claim 7] (C) The resin constituent according to claim 2 to 6 whose hydroxyl group of polyorgano silsesquioxane resin is a phenolic hydroxyl group shown by the general formula (12).



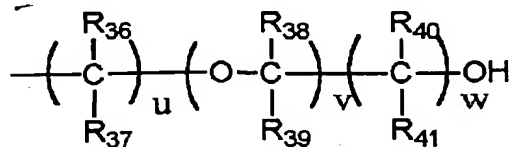
(12)

(Among a formula, R₃₀ and R₃₁ express a hydrogen atom respectively and independently, or the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1–20 is expressed, R₃₂–R₃₅ express a hydrogen atom respectively and independently, or a hydroxyl group or the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1–20 is expressed, and t expresses zero or more integers.)

[Claim 8] (C) The resin constituent according to claim 2 to 7 whose hydroxyl group of

polyorgano silsesquioxane resin is an alcoholic hydroxyl group.

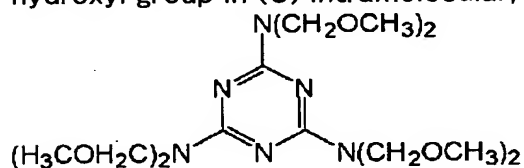
[Claim 9] (C) The resin constituent according to claim 2 to 8 whose hydroxyl group of polyorgano silsesquioxane resin is an alcoholic hydroxyl group shown by the general formula (13).



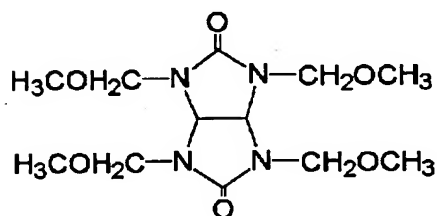
(13)

(Among a formula, R36-R41 express a hydrogen atom respectively and independently, or the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20 is expressed, u and v express zero or more integers, and w expresses one or more integers.)

[Claim 10] (B) electromagnetism -- the resin constituent for three-layer resist interlayers characterized by coming to contain at least one compound chosen from the group which consists of a compound indicated to be the compound which generates an acid with a line or heat, and polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight it has a hydroxyl group in (C) intramolecular, and is 1,000-50,000 by the following formula (14) and (15).



(14)



(15)

[Claim 11] (C) The resin constituent for three-layer resist interlayers characterized by having a hydroxyl group in intramolecular and weight average molecular weight consisting of polyorgano silsesquioxane resin which is 1,000-50,000. [Claim 12] (C) The resin constituent according to claim 11 whose polyorgano silsesquioxane resin is polyorgano silsesquioxane resin which has the phenolic hydroxyl group shown by the general formula (12) according to claim 7.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent for three-layer resist interlayers.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the pattern formation of the semi-conductor substrate in manufacture of LSI, a bubble memory element, etc., the lithography method which combines a resist, X-ray lithography, etc. of an organic system is used. Improvement in pattern precision is called for, therefore the three-layer resist method has been developed as a pattern dimension makes it detailed in recent years. The three-layer resist method is the technique of processing a substrate by imprinting the pattern formed by applying on a substrate the resist for i lines which consists of novolak resin, forming an insoluble flattening layer in an organic solvent by carrying out heat curing of this, applying and carrying out heat curing of the middle class on it, applying the upper resist finally, and exposing and developing the upper resist in a lower layer one by one by dry etching. As an interlayer of a three-layer resist, a spin-on glass (SOG), silicone resin, etc. are known conventionally. However, in case SOG hardens and makes a coat form, it has the fault that a crack tends to enter, and the coating liquid had a lifting and the problem to like that hardened or gelation took place, in aging. Moreover, silicone resin had the problem that the middle class dissolved at the time of the upper resist spreading, or a mixing layer was formed in an interface with the upper resist, when a ketone system, an aromatic series system, etc. were used as an upper resist solvent. [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When a ketone system, an aromatic series system, etc. are used as an upper resist solvent, the middle class dissolves at the time of the upper resist spreading, or a mixing layer is not formed in an interface with the upper resist, and the purpose of this invention excels [aging] in preservation stability few, and is to offer the resin constituent for the three-layer resist middle class which can form a hardening coat without a crack. [0004]

[Means for Solving the Problem] So that this invention person may find out the resin constituent for three-layer resist interlayers without a problem which was described above The resin constituent which has two or more oxetane radicals in intramolecular, and comes to contain the polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight is 1,000-50,000 as a result of repeating examination wholeheartedly When a ketone system, an aromatic series system, etc. are used as an upper resist solvent, Without the middle class's dissolving at the time of the upper resist spreading, or forming a mixing layer in an interface with the upper resist, aging is excellent in preservation stability few, and a hardening coat without a

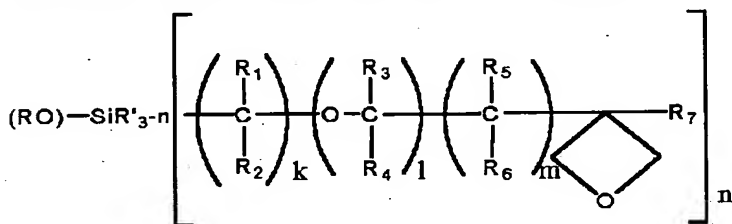
crack can be formed. It came to complete a header and this invention for it being suitable for a three-layer resist interlayer application.

[0005] namely, the polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight this invention has two or more oxetane radicals in (A) intramolecular, and is 1,000–50,000 and (B) -- electromagnetism -- the three-layer resist interlayer resin constituent characterized by coming to contain the compound which generates an acid with a line or heat is offered.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Next, this invention is further explained to a detail. the polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight the resin constituent for three-layer resist interlayers of this invention has two or more oxetane radicals in intramolecular, and is 1,000–50,000, and electromagnetism -- it comes to contain the compound which generates an acid with a line or heat The weight average molecular weight of polyorgano silsesquioxane resin needs to be 1,000–50,000, and it is desirable that it is 1,000–20,000. If the weight average molecular weight of the polyorgano silsesquioxane resin of this invention is less than 1,000 or exceeds 50,000, a problem will arise to membrane formation nature.

[0007] (A) Polyorgano silsesquioxane resin can be obtained by making more than organic silicon compound dyad [that is shown by the general formula (1)] react.



(1)

[0008] R expresses a methyl group or an ethyl group among a formula (1). R' expresses a methoxy group, an ethoxy radical, or the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1–20, and when R' is plurality, even if mutually the same, they may differ. R1–R7 express a hydrogen atom, or they express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1–20, and even if mutually the same, they may differ. k, l, and m express the integer of 0–20, and n expresses the integer of 1–3. [0009] The organic radicals of the monovalence of carbon numbers 1–20 may be a straight chain, branching, and annular any. For example, the straight chain-like aliphatic hydrocarbon radical of the carbon numbers 1–20 which may be permuted by the halogen atom, The letter aliphatic hydrocarbon radical of branching of the carbon numbers 3–20 which may be permuted by the halogen atom, The annular aliphatic hydrocarbon radical of the carbon numbers 3–20 which may be permuted by the halogen atom, The aromatic hydrocarbon radical of the carbon numbers 6–20 which may have the substituent etc. is mentioned, and the straight chain-like hydrocarbon group of carbon numbers 1–6, the letter hydrocarbon group of branching of carbon numbers 3–6, the cyclic-hydrocarbon radical of carbon numbers 3–6, and the aromatic hydrocarbon radical of the carbon numbers 6–20 which may have the substituent are desirable.

[0010] As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom are mentioned. As a straight chain-like aliphatic hydrocarbon radical of the carbon numbers 1–20 which may be permuted by the halogen atom, methyl group, ethyl group, propyl group, butyl, pentyl radical, hexyl group, chloro methyl group, dichloro methyl group, 2-chloro ethyl group, 2,

and 2-dichloro ethyl group, 1, 2-dichloro ethyl group, 1, and 1-dichloro ethyl group etc. is mentioned, for example. As a letter aliphatic hydrocarbon radical of branching of the carbon numbers 3-20 which may be permuted by the halogen atom, an isopropyl group, an isobutyl radical, tertiary butyl, etc. are mentioned, for example. As an annular aliphatic hydrocarbon radical of the carbon numbers 3-20 which may be permuted by the halogen atom, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. are mentioned, for example. As a substituent of the aromatic hydrocarbon radical of carbon numbers 6-20, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, tertiary butyl, an ethynyl group, a propenyl radical, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. are mentioned, for example. As an aromatic hydrocarbon radical of the carbon numbers 6-20 which may have the substituent, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, a tolyl group, a xylyl group, a dimethylphenyl radical, a trimethyl phenyl radical, an ethyl phenyl group, a diethyl phenyl group, a triethyl phenyl group, a propyl phenyl group, a buthylphenyl radical, a methyl naphthyl group, a dimethyl naphthyl group, a trimethyl naphthyl group, an ethenyl naphthyl group, a methyl anthryl radical, an ethyl anthryl radical, etc. are mentioned, for example.

[0011] (A) Although polyorgano silsesquioxane resin can be obtained by making more than organic silicon compound dyad [that is shown by the general formula (1)] react, this reaction is usually a hydrolysis reaction carried out under existence of an acid catalyst or an alkali catalyst. As an acid catalyst, a hydrochloric acid, an acetic acid, etc. are mentioned and ammonia, triethylamine, etc. are mentioned as an alkali catalyst, for example. [0012] Moreover, (A) polyorgano silsesquioxane resin can be obtained also by making at least 1 molecule of the ORGANO alkoxide shown by more than OKISETA nil alkoxysilane dyad [that is shown by the general formula (1)], and general formula (2) - (5) react. [0013] (RO)₄Si (2)

(RO)₃SiR₈ (3)

(RO)₂SiR₉R₁₀ (4)

(RO)SiR₁₁R₁₂R₁₃ (5)

R expresses a methyl group or an ethyl group among a formula. R₈-R₁₃ express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20, and even if the same, they may differ. The same thing as the above is mentioned as an organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20.

[0014] A reaction with at least 1 molecule of the ORGANO alkoxide shown by more than OKISETA nil alkoxysilane dyad [that is shown by the general formula (1)] and general formula (2) - (5) is also usually a hydrolysis reaction carried out under existence of an acid catalyst or an alkali catalyst.

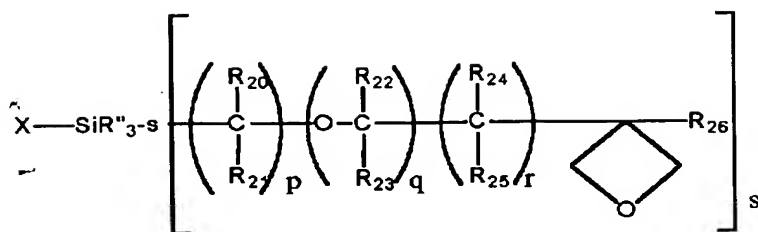
[0015] Furthermore, (A) polyorgano silsesquioxane resin can be obtained also by making at least 1 molecule of the polyorgano silsesquioxane resin obtained by hydrolyzing at least one of the ORGANO alkoxide shown by general formula (6) - (7), and more than organic silicon compound (OKISETA nil halogeno silane) dyad [that are shown by the general formula (10)] react. [0016]

(RO)₄Si (6)

(RO)₃SiR₁₄ (7)

(RO)₂SiR₁₅R₁₆ (8)

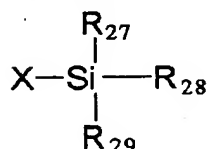
(RO)SiR₁₇R₁₈R₁₉ (9)



(10)

[0017] X expresses a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom) among a formula. R expresses a methyl group or an ethyl group. R'', and R14-R19 express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20, and R20-R26 express a hydrogen atom, or express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20, and even if the same, they may differ. p, q, and r express the integer of 0-20, and even if mutually the same, they may differ. s expresses the integer of 1-3. The same thing as the above is mentioned as an organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20.

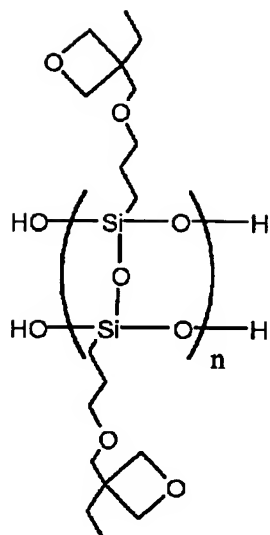
[0018] (A) Polyorgano silsesquioxane resin may be resin by which the end closure was carried out with the organic silicon compound shown by the general formula (11).



(11)

X expresses a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom) among a formula. R27-R29 express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20, and even if the same, they may differ. The same thing as the above is mentioned as an organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20. As an organic silicon compound expressed with a general formula (11), trimethylchlorosilane, chloro methyl dimethyl chlorosilicane, triethyl chlorosilicane, dichloro methyl dimethyl chlorosilicane, dimethylphenyl chlorosilicane, etc. can be mentioned, for example.

[0019] (A) As polyorgano silsesquioxane resin For example, 3-[(3'-ethyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] propyl silsesquioxane, 3-[(3'-OKISETANIRU) methyloxy] propyl silsesquioxane, 3-[(3'-methyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] propyl silsesquioxane, 3-[(3'-propyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] propyl silsesquioxane, 3-[(3'-butyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] propyl silsesquioxane, 3-[2'-(3''-ethyl-3''-OKISETANIRU) ethyloxy] propyl silsesquioxane, 3-[1'-(3''-ethyl-3''-OKISETANIRU) ethyloxy] propyl silsesquioxane, 3-[3'-(3''-ethyl-3''-OKISETANIRU) propyloxy] propyl silsesquioxane, 2-[(3'-ethyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] ethyl silsesquioxane, 2-[(3'-OKISETANIRU) methyloxy] ethyl silsesquioxane, 2-[(3'-methyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] ethyl silsesquioxane, 2-[(3'-propyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] ethyl silsesquioxane, 2-[(3'-butyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] ethyl silsesquioxane, 2-[2'-(3''-ethyl-3''-OKISETANIRU) ethyloxy] ethyl silsesquioxane, 2-[1'-(3''-ethyl-3''-OKISETANIRU) ethyloxy] ethyl silsesquioxane, 2-[3'-(3''-ethyl-3''-OKISETANIRU) propyloxy] ethyl silsesquioxane, etc. are mentioned. In these, 3-[(3'-ethyl-3'-OKISETANIRU) methyloxy] propyl silsesquioxane (the following structure expression) is used preferably.



[0020] (B) electromagnetism -- as a compound which generates an acid with a line or heat, a photo-oxide generating agent, an optical cationic initiator, a heat cationic initiator, etc. are mentioned, for example. As a photo-oxide generating agent, it is [cyclohexyl-(2-cyclohexanonyl)-methyl] sulfonium, for example. Trifluoromethane sulfonate, bis(p-tolyl sulfonyl) diazomethane, bis(cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, tertiary butyl carbonylmethyl-tetrahydro CHIOFENIUMU trifluoromethane sulfonate, etc. are mentioned. As a photo-oxide generating agent, a compound given in a publication-number No. 202495 [11 to] official report etc. can also be used besides the aforementioned thing.

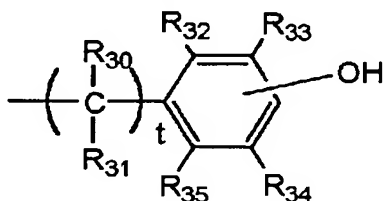
[0021] As an optical cationic initiator and a heat cationic initiator, iodonium salt, sulfonium salt, a phosphate salt, an antimonate salt, etc. can be mentioned, for example. Specifically, the load sill 2074, ADEKAOPUTOMA-SP-150, ADEKAOPUTOMA-SP-152, ADEKAOPUTOMA-SP-170, ADEKAOPUTOMA-SP-172, ADEKAOPUTON CP series, etc. are mentioned. Moreover, a compound given in JP,9-118663,A can also be used for everything but the aforementioned thing.

[0022] Although especially the addition of a photo-oxide generating agent, an optical cationic initiator, and a heat cationic initiator is not limited, it is desirable that it is 0.1 % of the weight - 20 % of the weight to (A) polyorgano silsesquioxane resin, and it is 0.5 % of the weight - 10 % of the weight more preferably. At less than 0.1 % of the weight, when there is an inclination which is not hardened and it exceeds 20 % of the weight, there is an inclination for the effectiveness corresponding to an addition not to be accepted. [0023] the resin constituent for three-layer resist interlayers of this invention -- (A) polyorgano silsesquioxane resin and (B) -- electromagnetism -- the compound which generates an acid with a line or heat -- in addition, it has a hydroxyl group in (C) intramolecular, and the polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight is 1,000-50,000 may be contained. (C) After the polyorgano silsesquioxane resin which has a hydroxyl group in intramolecular condenses organoalkoxysilane under existence of water with an acid catalyst or an alkali catalyst, it can close the silanol group of an end with the chlorosilicane compound which has the protected hydroxyl group, and can obtain it by carrying out deprotection of the hydroxyl group. Moreover, after condensing the organoalkoxysilane which has the protected hydroxyl group under existence of water with an acid catalyst or an alkali catalyst, it can obtain also by carrying out deprotection of the hydroxyl group. (C) As for the weight average molecular weight of polyorgano silsesquioxane resin, it is desirable that it is 1,000-50,000, and it is more desirable that it is 1,000-20,000. When the

weight average molecular weight of the polyorgano silsesquioxane resin of this invention is less than 1,000 or exceeds 50,000, the inclination which a problem produces is in membrane formation nature.

[0024] As organoalkoxysilane, a tetramethoxy silane, methyl trimethoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, Diethyldimethoxysilane, triethylmethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Diphenyldimethoxysilane, triphenylmethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, ORGANO methoxysilane, such as dimethylphenyl methoxysilane, a tetra-ethoxy silane, Methyl triethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, trimethylethoxysilane, Ethyltriethoxysilane, diethyldiethoxysilane, triethylethoxysilane, ORGANO ethoxy silanes, such as phenyltriethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, a triphenyl ethoxy silane, methylphenyl diethoxysilane, and a dimethylphenyl ethoxy silane, etc. are mentioned. [0025] The same thing as the above is mentioned as an acid catalyst and an alkali catalyst. [0026] The chlorosilane which has the protected hydroxyl group can manufacture easily the compound which has unsaturated bonds, such as a hydroxyl group protected by intramolecular, and a vinyl group, an allyl group, and a dialkyl chloro hydrosilane compound by hydrosilylating under existence of a transition metal catalyst. Moreover, it can manufacture easily also by the condensation reaction of the organometallic compound and dialkyldichlorosilane compound which have the hydroxyl group protected by intramolecular. [0027] As a protective group of a hydroxyl group, an alkyl group, a silyl radical, an ester group, etc. can be mentioned, for example. As an alkyl group, specifically A methoxymethyl radical, a benzyloxymethyl radical, A t-butoxy methyl group, 2-methoxyethoxymethyl radical, 2 and 2, 2-TORIKURORO ethoxy methyl group, A 2-(trimethylsilyl) ethoxy methyl group, a tetrahydro pyranyl radical, 3-BUROMO tetrahydro pyranyl radical, a tetrahydro thio pyranyl radical, 4-methoxy tetrahydro pyranyl radical, a tetrahydro furanyl radical, 1-ethoxyethyl radical, a 1-methyl-1-methoxy ethyl group, 1-(isopropoxy) ethyl group, 2, 2, and 2-trichloroethyl radical, 2-(phenylseleninyl) ethyl group, t-butyl, benzyl, a 3-methyl-2-picolyl N-oxide radical, A diphenyl methyl group, a 5-dibenzo SUBERIRU radical, a triphenylmethyl radical, 9-anthryl radical, a trimethylsilyl radical, a triethyl silyl radical, an isopropyl dimethylsilyl radical, t-butyl dimethylsilyl radical, a dimethylsilyl (triphenylmethyl) radical, t-butylphenylsilyl radical, a methyl diisopropyl silyl radical, a methyl-di-t-butylsilyl radical, A tribenzylsilyl radical, a triisopropyl silyl radical, a triphenyl silyl radical, A formyl group, an acetyl group, 3-phenyl propionate radical, 3-benzoyl propionate radical, An iso butyrate radical, a 4-oxo-pentanoate radical, a PIBAROETO radical, An ADAMANTOETO radical, a benzoate radical, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, 2 and 2, 2-TORIKURORO ethoxycarbonyl radical, an isobutyloxy carbonyl group, benzyl carbonate, etc. can be illustrated. [0028] As a compound which has unsaturated bonds, such as a hydroxyl group protected by intramolecular, and a vinyl group, an allyl group For example, methoxymethyl vinyl ether, benzyloxymethyl vinyl ether, The t-butoxy methyl vinyl ether, the 2-methoxyethoxy methyl vinyl ether, 2, 2, and 2-TORIKURORO ethoxy methyl vinyl ether, the 2-(trimethylsilyl) ethoxy methyl vinyl ether, Tetrahydro pyranyl vinyl ether, 3-BUROMO tetrahydro pyranyl vinyl ether, Tetrahydro thio pyranyl vinyl ether, 4-methoxy tetrahydro pyranyl vinyl ether, Tetrahydro furanyl vinyl ether, 1-ethoxyethyl vinyl ether, 1-methyl-1-methoxy ethyl vinyl ether, 1-(isopropoxy) ethyl vinyl ether, 2, 2, and 2-trichloroethyl vinyl ether, 2-(phenylseleninyl) ethyl vinyl ether, t-butyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, 3-methyl-2-picolyl N-oxide vinyl ether, The diphenyl methyl vinyl ether, 5-dibenzo SUBERIRU vinyl ether, Triphenylmethyl vinyl ether, 9-anthryl vinyl ether, Trimethylsilyl vinyl

ether, triethyl silyl vinyl ether, Isopropyl dimethylsilyl vinyl ether, t-butyl dimethylsilyl vinyl ether, Dimethylsilyl vinyl ether, t-butylphenylsilyl vinyl ether, (Triphenylmethyl) Methyl diisopropyl silyl vinyl ether, methyl-di-t-butylsilyl vinyl ether, Tribenzylsilyl vinyl ether, triisopropyl silyl vinyl ether, Triphenyl silyl vinyl ether, formyl vinyl ether, acetyl vinyl ether, 3-phenyl propionate vinyl ether, 3-benzoyl propionate vinyl ether, iso butyrate vinyl ether, 4-oxo-pentanoate vinyl ether, the PIBAROETOBI nil ether, The ADAMANTOETOBI nil ether, benzoate vinyl ether, methoxycarbonyl vinyl ether, Ethoxycarbonyl vinyl ether, 2 and 2, 2-TORIKURORO ethoxycarbonyl vinyl ether, Isobutyloxy carbonyl vinyl ether, benzyl carbonate vinyl ether, The methoxymethyl allyl compound ether, the benzyloxymethyl allyl compound ether, The t-butoxy methyl allyl compound ether, 2-methoxyethoxymethyl allyl compound ether, 2, 2, and 2-TORIKUROROETOKISHI methyl allyl compound ether, the 2-(trimethylsilyl) ethoxy methyl allyl compound ether, The tetrahydro pyranil allyl compound ether, 3-BUROMO tetrahydro pyranil ARIRUETERU, The tetrahydro CHIPIRANIRU allyl compound ether, 4-methoxy tetrahydro pyranil ARIRUETERU, The tetrahydro furanyl allyl compound ether, 1-ethoxyethyl allyl compound ether, The 1-methyl-1-methoxy ethyl allyl compound ether, 1-(isopropoxy) ethyl allyl compound ether, 2, 2, and 2-trichloroethyl allyl compound ether, 2-(phenylseleninyl) ethyl allyl compound ether, t-butyl allyl compound ether, the benzyl allyl compound ether, the 3-methyl-2-picoyl N-oxide allyl compound ether, The diphenyl methyl allyl compound ether, the 5-dibenzo SUBERIRU allyl compound ether, The triphenylmethyl allyl compound ether, 9-anthryl allyl compound ether, The trimethylsilyl allyl compound ether, the triethyl silyl allyl compound ether, The isopropyl dimethylsilyl allyl compound ether, t-butyl dimethylsilyl allyl compound ether, The dimethylsilyl allyl compound ether, t-butylphenylsilyl allyl compound ether, (Triphenylmethyl) The methyl diisopropyl SHIRIRUARIRU ether, the methyl-di-t-butylsilyl allyl compound ether, The tribenzylsilyl allyl compound ether, the triisopropyl silyl allyl compound ether, The triphenyl silyl allyl compound ether, the formyl allyl compound ether, the acetyl allyl compound ether, 3-phenyl propionate allyl compound ether, 3-benzoyl propionate allyl compound ether, The iso butyrate allyl compound ether, the 4-oxo-pentanoate allyl compound ether, The PIBAROETO allyl compound ether, the ADAMANTOETO allyl compound ether, the benzoate allyl compound ether, Methoxycarbonyl allyl compound ether, ethoxycarbonyl allyl compound ether, 2 and 2, and 2-TORIKURORO ethoxycarbonyl allyl compound ether, the isobutyloxy carbonyl allyl compound ether, etc. are mentioned. [0029] As a dialkyl chloro hydrosilane compound, dimethyl chlorosilane, diethyl chlorosilane, methyl ethyl chlorosilane, diphenyl chlorosilane, methylphenyl chlorosilane, ethyl phenyl chlorosilane, dipropyl chlorosilane, JITORIRU chlorosilane, dinaphthyl chlorosilane, etc. are mentioned, for example. [0030] As a transition metal catalyst, chloroplatinic acid, a hexachloroplatinic-acid potassium, hexachloroplatinic-acid tetrabutylammonium, bis(1, 3-divinyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane) platinum, a chloro tris (triphenyl phosphine) rhodium, etc. can be mentioned, for example. [0031] (C) As for the hydroxyl group of polyorgano silsesquioxane resin, it is desirable that they are a phenolic hydroxyl group or an alcoholic hydroxyl group. As a phenolic hydroxyl group, the phenolic hydroxyl group shown by the general formula (12) is

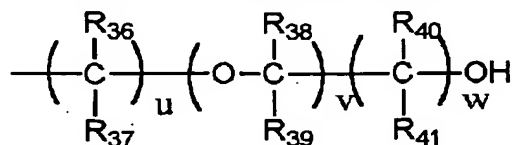


desirable.

(12)

[0032] Among a formula, R30 and R31 express a hydrogen atom, or express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20. R32-R35 express a hydrogen atom, or express a hydroxyl group or the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20. t expresses zero or more integers. The same thing as the above is mentioned as an organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20.

[0033] It is desirable that it is the alcoholic hydroxyl group shown by the general formula (13) as

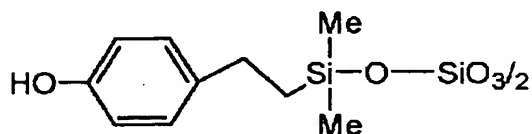


an alcoholic hydroxyl group.

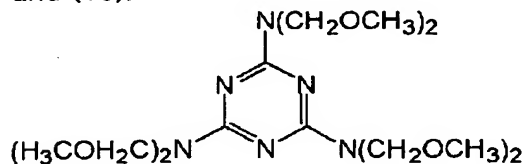
(13)

Among a formula, R36-R41 express a hydrogen atom, or express the organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20. u and v express zero or more integers, and w expresses one or more integers. The same thing as the above is mentioned as an organic radical of the monovalence of carbon numbers 1-20.

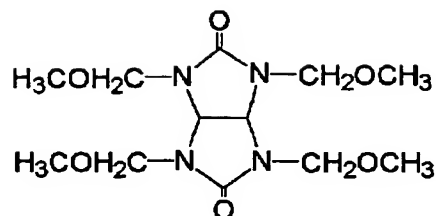
[0034] (C) As polyorgano silsesquioxane resin which has a hydroxyl group in intramolecular For example, 2-(4'-hydroxyphenyl) ethyl dimethylsilyl silsesquioxane, 1-(4'-hydroxyphenyl) ethyl dimethylsilyl silsesquioxane, 4-hydroxyphenyl silsesquioxane, 3-hydroxyphenyl silsesquioxane, 2-hydroxyphenyl silsesquioxane, methyl (4-hydroxyphenyl) silsesquioxane, 2-(4'-hydroxyphenyl) ethyl RUSHIRU sesquioxane, 1-(4'-hydroxyphenyl) ethyl silsesquioxane, 3-(4'-hydroxyphenyl) propyl silsesquioxane, silsesquioxane (4-hydroxy-2-methyl-phenyl), Silsesquioxane, silsesquioxane (2, 3-dimethyl-4-hydroxyphenyl), (4-hydroxy-3-methyl-phenyl) 2-(4'-hydroxyphenyl) ethyl diethyl silyl silsesquioxane, 1-(4'-hydroxyphenyl) ethyl diethyl silyl silsesquioxane, 2-(4'-hydroxyphenyl) ethyl methylethyl silyl silsesquioxane, 1-(4'-hydroxyphenyl) ethyl methylethyl silyl silsesquioxane, Hydroxymethyl silsesquioxane, hydroxyethyl silsesquioxane, hydroxypropyl silsesquioxane, hydroxymethyl oxy-ethyl silsesquioxane, etc. are mentioned. In these, 2-(4'-hydroxyphenyl) ethyl dimethylsilyl silsesquioxane (the following structure expression) is used preferably.



[0035] moreover, the resin constituent for three-layer resist interlayers of this invention -- (B) -- electromagnetism -- you may come to contain at least one compound chosen from the group which consists of a compound indicated to be the compound which generates an acid with a line or heat, and polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight it has a hydroxyl group in (C) intramolecular, and is 1,000-50,000 by the following formula (14) and (15).



(14)



(15)

[0036] Furthermore, the resin constituent for three-layer resist interlayers of this invention has a hydroxyl group in (C) intramolecular, and may consist of polyorgano silsesquioxane resin whose weight average molecular weight is 1,000–50,000.

[0037] By melting to organic solvents, such as for example, 2-heptanone and propylene glycol monomethyl acetate, the resin constituent for the three-layer resist middle class of this invention can adjust the solution of the concentration of arbitration, and can make it the middle class of a three-layer resist by carrying out a spin coat and making it harden on a lower layer resist. 150–350 degrees C of curing temperature are desirable, and its 180–300 degrees C are still more desirable.

[0038] Without forming a mixing layer in an interface with the upper resist, since the hardening coat excellent in stability with the passage of time which gets down and does not have a crack can be formed, the resin constituent of this invention can be used suitable for a three-layer resist interlayer.

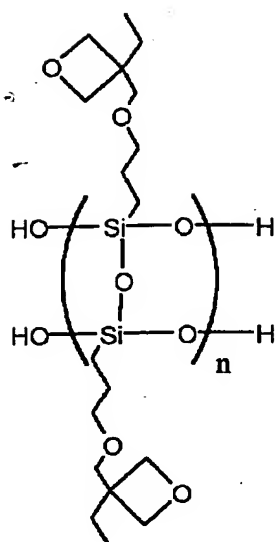
[0039]

[Example] It cannot be overemphasized that it is not that to which this invention is limited by the example hereafter although this invention is explained based on an example. In addition, the resin come to hand or manufactured as follows was used for the polyorgano silsesquioxane resin 1–5 used in the example.

[0040] Moreover, effective sensibility, resolution, and a remaining rate of membrane are the followings, and were made and measured.

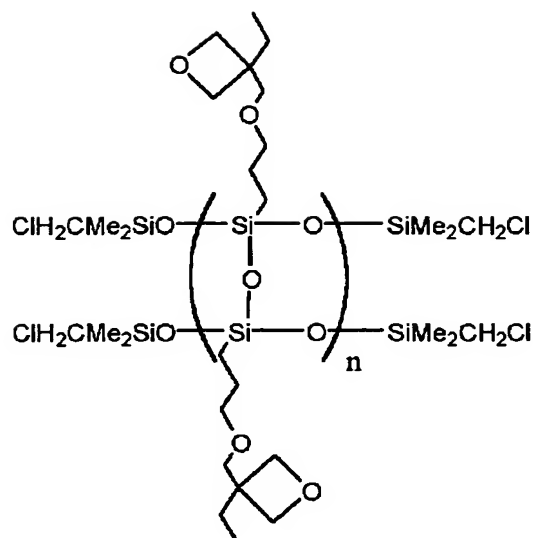
Effective sensibility: It displayed with the light exposure from which 0.18-micrometer Rhine and a tooth-space pattern are set to 1:1. Resolution: It displayed with the line breadth of the Rhine and the tooth-space pattern which are resolved in effective sensibility. Remaining rate of membrane: It computed from the formula of $X(\text{after [immersion] thickness} / \text{initial thickness}) \times 100 (\%)$ from the initial thickness of the resin layer formed by calcinating for 60 seconds at 300 degrees C, and the thickness after immersing and drying this resin layer for 1 minute to the solvent of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / gamma-butyrolactone = 95/5, or 2-heptanone / gamma-butyrolactone = 95/5.

[0041] Polyorgano silsesquioxane resin 1 weight average molecular weight is Toagosei OKISETA nil silsesquioxane of 10,000.



[0042] Magnetic stirring child and ethanol 50ml, pyridine 4.7g, and trimethylchlorosilane 6.2g were put into the 200mL three-neck flask which attached the polyorgano silsesquioxane resin 2 three-way cock and the rubber septum, and it agitated under nitrogen-gas-atmosphere mind at the room temperature. Tetra-ethoxy silane 20g and OKISETA nil triethoxysilane (Toagosei make) 20g were added, 11.3g of pH about 9 aqueous ammonia was slowly dropped using the gas-tight syringe, and it agitated at the room temperature further for 18 hours.

Methyl-isobutyl-ketone (MIBK) 100ml and 20ml of water were added, and stirring was continued for further 2 hours. MIBK200ml and 100ml of water were added, the reaction mixture was moved to the separating funnel, and the water layer was removed. The organic layer was moved to the eggplant flask and residual moisture was distilled off by the rotary evaporator. Pyridine 3.1g and chloro methyl dimethyl chlorosilicane 5.45g were added to the obtained reaction mixture, and it was made to react at a room temperature for 18 hours. The reaction solution was rinsed after reaction termination using the separating funnel, and the pyridine salt was removed. After drying with sulfuric anhydride magnesium, the solvent was distilled off by the rotary evaporator and crude siloxane resin was obtained. The obtained crude siloxane resin was washed 4 times by the hexane, and MIBK was made to remelt. The residual pyridine was removed for the MIBK solution of the obtained siloxane resin through the silica gel column. 8g of OKISETA nil silsesquioxane resin with which the closure of the end silanol group was carried out by the chloro methyl dimethylsilyl radical was obtained by condensing the MIBK solution of the obtained siloxane resin by the rotary evaporator. The spissitude of the obtained siloxane resin is also stable, and it did not cause gelation. Weight average molecular weight was 9,700 as a result of GPC measurement.



[0043] 2-(4'-t butoxy phenyl) ethyl-dimethyl chlorosilane (mixture of alpha adduct and beta adduct) 119g compounded at the hydrosilylation reaction of the t butoxy styrene and dimethyl chlorosilane which used tetra-ethoxy silane 187g and a platinum catalyst for the polyorgano silsesquioxane resin 3 dropping funnel, the mechanical stirrer, and 2L three-neck flask that followed Dimroth, and ethanol 100ml were put in and agitated. The reaction container was attached to the water bath and 65g of water was slowly dropped at mixture. The water bath was changed to the oil bath after dropping termination, and the reaction was performed for the reaction container at 65 degrees C for 3 hours. Methyl-isobutyl-ketone (MIBK) 100ml was added, the Dean Stark trap was attached in the flask, and the reaction was continued further for 15 hours, having carried out bubbling of the nitrogen by part for 0.5L/into the reaction mixture, and distilling off a solvent. 300ml of MIBK(s) was added after reaction termination, the reaction mixture was condensed by the rotary evaporator, and ethanol was distilled off. Pyridine 21g and 2-(4'-t butoxy phenyl) ethyl-dimethyl chlorosilane 60g were added to the MIBK solution of the obtained siloxane resin, and it was made to react at 60 degrees C for 3 hours. Reaction mixture was moved to the separating funnel and it rinsed 3 times with 300ml water. After separating a water layer, the organic layer was moved to the mechanical stirrer and 2L three-neck flask which followed Dimroth, 100ml of 6-N hydrochloric acids was added, and it was made to react at 70 degrees C. Reaction mixture was sampled, and it reacted until the signal of t butyl disappeared by NMR. Reaction mixture was moved to the separating funnel, and it rinsed until the water layer became the acescence. Crude siloxane resin was obtained by distilling off a solvent for an organic layer by the rotary evaporator. Having dissolved in 500ml ethanol and stirring the obtained crude siloxane resin, hexane 1500ml was added and the low-molecular component was removed. 112g of siloxane resin aimed at obtaining a repeat was obtained twice for purification actuation. The spissitude of the obtained siloxane resin is also stable, and it did not cause gelation. Weight average molecular weight was 4,000 as a result of GPC measurement.

[0044] the separating funnel of polyorgano silsesquioxane resin 42L -- MIBK600 -- 150ml (Sumitomo Chemical make) of 30% ethanol solutions of ml and SOG was put in, and it rinsed. 300ml of MIBK(s) was added, the reaction mixture was condensed by the rotary evaporator, and ethanol was distilled off further. Pyridine 6g and 2-[2'-(trimethylsiloxy) ethyloxy] ethyl-dimethyl chlorosilane 19.5g were added to the MIBK solution of the obtained siloxane resin, and it was made to react at a room temperature for 36 hours. Chloro methyl dimethyl chlorosilane 10g

and pyridine 5.5g were added, and it was made to react for further 9.5 hours. Reaction mixture was moved to the separating funnel and rinsed 3 times. After separating a water layer, the organic layer was moved to the mechanical stirrer and 1L three-neck flask which followed Dimroth, 10ml of 6-N hydrochloric acids was added, and it was made to react at a room temperature for 18 hours. Reaction mixture was moved to the separating funnel, and it rinsed until the water layer became neutrality. Crude siloxane resin was obtained by distilling off a solvent for an organic layer by the rotary evaporator. Water was added, the macromolecule component was deposited, having dissolved in 100ml ethanol and stirring the obtained crude siloxane resin, and 10g of target siloxane resin was obtained. The spissitude of the obtained siloxane resin is also stable, and it did not cause gelation. Weight average molecular weight was 4100 as a result of GPC measurement.

[0045] 2-(4'-t butoxy phenyl) ethyl-dimethyl chlorosilicane (mixture of alpha adduct and beta adduct) 130.9g compounded at the hydrosilylation reaction of the t butoxy styrene and dimethyl chlorosilicane which used tetra-ethoxy silane 187g and a platinum catalyst for the resin 5 dropping funnel, the mechanical stirrer, and 2L three-neck flask that followed Dimroth, and ethanol 133ml were put in and agitated. The reaction container was attached to the water bath and 73.4g of water was slowly dropped at mixture. The water bath was changed to the oil bath after dropping termination, and the reaction was performed for the reaction container at 65 degrees C for 1 hour. The Dean Stark trap was attached in the flask, and the reaction was continued further for 15 hours, having carried out bubbling of the nitrogen by part for 0.5L/into the reaction mixture, and distilling off a solvent. 300ml of MIBK(s) was added after reaction termination, the reaction mixture was condensed by the rotary evaporator, and ethanol was distilled off. The MIBK solution of the obtained siloxane resin was moved to the separating funnel, and it rinsed 3 times with 300ml water. It dried with sulfuric anhydride magnesium, 2-heptanone was added, the solvent permutation was carried out by the rotary evaporator, and 2-heptanone solution of 36.2% of solid content was obtained. The spissitude of the obtained siloxane resin is also stable, and it did not cause gelation. Weight average molecular weight was 7,000 as a result of GPC measurement.

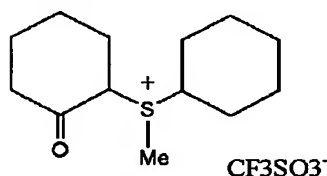
[0046] The lower layer of a three-layer resist process was formed by applying what added the cross linking agent to i line resist which consists of novolak resin on an example 1 - 4 silicon substrates, and calcinating on 200 degrees C and the conditions for 60 seconds. Next, one which is expressed with the 100 sections, the following general formula (16), (17), and (18) in polyorgano silsesquioxane resin of the acid generator 1 sections was dissolved in 2-heptanone / gamma-butyrolactone (95/5), it filtered with the filter made of a fluororesin of 0.2 micrometers of apertures further, and coating liquid was adjusted. This coating liquid was applied on the lower layer, and the interlayer was formed by calcinating for 60 seconds at 200 degrees C. ArF resist PAR-700 (Sumitomo Chemical make) was applied on this middle class, and the upper resist of 0.335-micrometer thickness was formed by BEKU [110 degrees C] for 60 seconds. Using the ArF excimer stepper ["NSR ArF" by NIKON CORP., NA=0.55 sigma=0.60], light exposure was changed gradually and Rhine and a tooth-space pattern were exposed. After exposure performed postexposition jar BEKU for 115-degree-C 60 seconds on the hot plate, and performed paddle development for 60 seconds in the tetramethylammonium hydroxide water solution further 2.38% of the weight.

[0047] The lower layer of a three-layer resist process was formed by applying what added the cross linking agent to i line resist which consists of novolak resin on an example 5 - 12 silicon substrates, and calcinating on 200 degrees C and the conditions for 60 seconds. Next, one of

the acid generator 1 sections and the cross linking agent 5 section which are expressed with the 100 sections, the following general formula (16), (17), (18), (19), (20), and (21) in polyorgano silsesquioxane resin were dissolved in 2-heptanone / gamma-butyrolactone (95/5), it filtered with the filter made of a fluoro-resin of 0.2 micrometers of apertures further, and coating liquid was adjusted. This coating liquid was applied on the lower layer, and the interlayer was formed by calcinating for 60 seconds at 200 degrees C. ArF resist PAR-700 (Sumitomo Chemical make) was applied on this middle class, and the upper resist of 0.335-micrometer thickness was formed by BEKU [110 degrees C] for 60 seconds. Using the ArF excimer stepper ["NSR ArF" by NIKON CORP., NA=0.55 sigma=0.60], light exposure was changed gradually and Rhine and a tooth-space pattern were exposed. After exposure performed postexposure jar BEKU for 115-degree-C 60 seconds on the hot plate, and performed paddle development for 60 seconds in the tetramethylammonium hydroxide water solution further 2.38% of the weight.

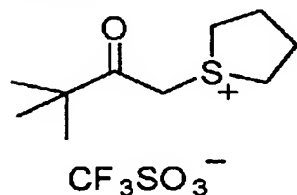
[0048] The polyorganosiloxane resin 100 section shown in 13 to example 20 table 2 and the cross linking agent 25 section were dissolved in 2-heptanone, it filtered with the filter made of a fluoro-resin of 0.2 micrometers of apertures further, and coating liquid was adjusted. This coating liquid was applied on the silicon substrate, and about 0.1-micrometer resin layer was formed by calcinating for 60 seconds at 300 degrees C. Initial thickness, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / gamma-butyrolactone =95/5 or 2-heptanone / gamma-butyrolactone of this resin layer = the thickness after immersing and drying for 1 minute to 95/5 of solvents was measured, and the remaining rate of membrane was computed.

[0049]



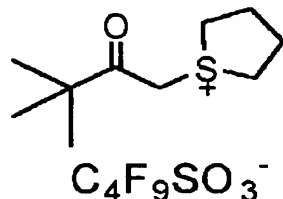
(16)

[0050]



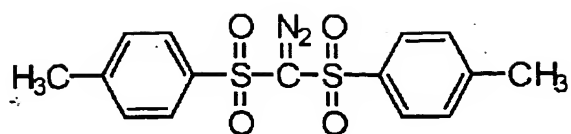
(17)

[0051]



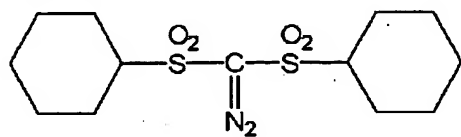
(18)

[0052]



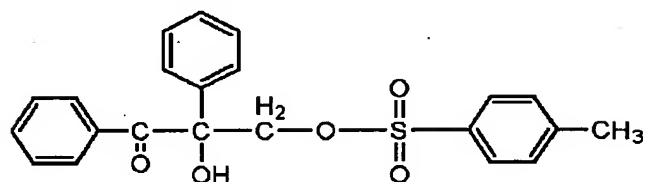
(19)

[0053]



(20)

[0054]



(21)

[0055]

[Table 1]

例 No.	樹脂	酸発生剤	架橋剤	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
実施例 1	樹脂 1	(16)	無し	31	0.16
実施例 2	樹脂 1	(17)	無し	25	0.16
実施例 3	樹脂 1	(18)	無し	29	0.16
実施例 4	樹脂 2	(16)	無し	27	0.15
実施例 5	樹脂 3	(16)	樹脂 1	21	0.17
実施例 6	樹脂 4	(16)	樹脂 1	27	0.16
実施例 7	樹脂 3	(19)	樹脂 1	29	0.16
実施例 8	樹脂 3	(20)	樹脂 1	27	0.16
実施例 9	樹脂 3	(17)	樹脂 1	27	0.16
実施例 10	樹脂 3	(18)	樹脂 1	29	0.16
実施例 11	樹脂 3	(17)	(14)	38	0.15
実施例 12	樹脂 3	(21)	(15)	23	0.15

Examples 5–10 performed 0.5 micrometers of lower layer thickness, and 0.03 micrometers of interlayer thickness by 0.3 micrometers of lower layer thickness, and 0.09 micrometers of interlayer thickness, and examples 11 and 12 evaluated.

[0056]

[Table 2]

例 No.	樹脂	架橋剤	残膜率 (%)	
			P/G=95/5	M/G=95/5
実施例 1 3	樹脂 5	無し	100.7	101.1
実施例 1 4	樹脂 5	LS-7970* ¹	100.1	100.2
実施例 1 5	樹脂 5	ESCN195* ²	99.7	99.6
実施例 1 6	樹脂 5	CEL2021P* ³	98.4	98.1
実施例 1 7	樹脂 5	CEL2081* ³	100.2	99.9
実施例 1 8	樹脂 5	GT405* ³	100.2	100.1
実施例 1 9	樹脂 5	エポライト 4000* ⁴	100.8	101.1
実施例 2 0	樹脂 5	エポライト 3002* ⁴	100.7	101.3

P: propylene-glycol-monomethyl-ether acetate M:2-heptanone G: -- * by *2made from gamma-butyrolactone *1:Shin-etsu chemistry:Sumitomo Chemical -- the product made from *4made from 3:die cel chemistry:Kyoeisha chemistry [0057]

[Effect of the Invention] Without according to this invention, the middle class's dissolving at the time of the upper resist spreading, or forming a mixing layer in an interface with the upper resist, even when a ketone system, an aromatic series system, etc. are used as a resist solvent, aging is excellent in preservation stability few, a hardening coat without a crack can be formed, and it becomes possible to offer the suitable resin constituent for a three-layer resist middle class application.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-149822

(P2003-149822A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 2	G 0 3 F 7/11	2 H 0 2 5
C 0 8 G 77/14		C 0 8 G 77/14	4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-217771(P2002-217771)
(22) 出願日 平成14年7月26日 (2002.7.26)
(31) 優先権主張番号 特願2001-231223(P2001-231223)
(32) 優先日 平成13年7月31日 (2001.7.31)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2001-257446(P2001-257446)
(32) 優先日 平成13年8月28日 (2001.8.28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 矢作 公
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内
(72) 発明者 上谷 保則
大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98
号 住友化学工業株式会社内
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3層レジスト中間層用樹脂組成物

(57) 【要約】

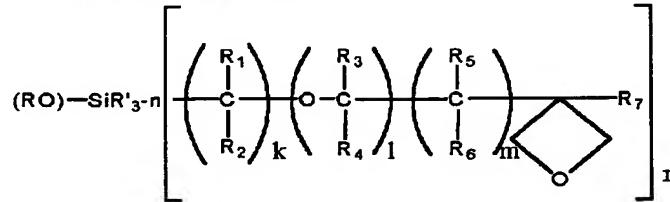
【課題】 上層レジスト溶媒としてケトン系、芳香族系などが用いられる場合、上層レジスト塗布時に中間層が溶解したり、上層レジストとの界面にミキシング層が形成されることがなく、経時変化が少なく保存安定性に優れ、クラックのない硬化皮膜を形成可能な3層レジスト中間層用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 分子内に2個以上のオキセタン基を有し、重量平均分子量が1,000~50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と (B) 電磁線または熱により酸を発生する化合物とを含有してなることを特徴とする3層レジスト中間層樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子内に2個以上のオキセタン基を有し、重量平均分子量が1,000～50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と (B) 電磁線または熱により酸を発生する化合物とを含有してなることを特徴とする3層レジスト中間層用樹脂組成物。

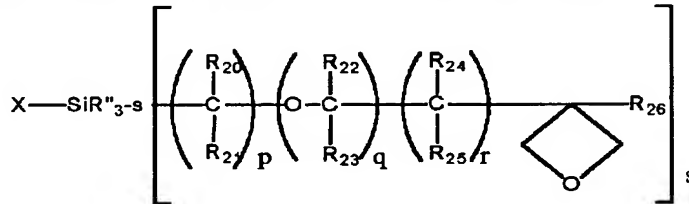
【請求項2】 さらに (C) 分子内に水酸基を有し、重量平均分子量が1,000～50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を含有してなる請求項1記載の樹脂*



(1)

(RO)₄Si (2)(RO)₃SiR₆ (3)(RO)₂SiR₆R₆ (4)(RO)SiR₆R₆R₆ (5)

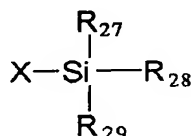
(式中、Rは、メチル基またはエチル基を表し、R'は、それぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基または炭素数1～20の一価の有機基を表し、R₆～R₆は、それぞれ独立に、水素原子を表すか、炭素数1から20の一価の有機基を表し、R₆～R₆は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表し、k、l、mは、それぞれ独立に、0～20の整数を表し、nは1～3の整数を表す。)*



(10)

(式中、Xは、ハロゲン原子を表し、Rは、メチル基またはエチル基を表し、R'', R₆～R₆は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表し、R₆～R₆は、それぞれ独立に、水素原子を表すか、または炭素数1～20の一価の有機基を表し、p、q、rは、それぞれ独立に、0～20の整数を表し、sは1～3の整数を表す。)

【請求項5】 (A) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂が、一般式(11)で示される有機けい素化合物で末端封止された樹脂である請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。



* 組成物。

【請求項3】 (A) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂が、一般式(1)で示される有機けい素化合物2分子以上を反応させて得た樹脂であるか、または一般式

(1)で示される有機けい素化合物2分子以上と一般式(2)～(5)で示される有機けい素化合物の少なくとも1分子とを反応させて得た樹脂である請求項1または2記載の樹脂組成物。

※す。)

【請求項4】 (A) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂が、一般式(6)～(9)で示される有機けい素化合物の少なくとも一つを加水分解して得られるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の少なくとも1分子と、一般式(10)で示される有機けい素化合物2分子以上とを反応させて得たポリオキセタニルシルセスキオキサンである請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

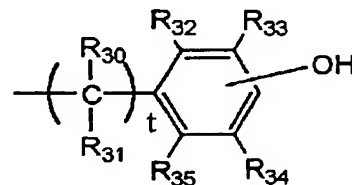
(RO)₄Si (6)(RO)₃SiR₆ (7)(RO)₂SiR₆R₆ (8)(RO)SiR₆R₆R₆ (9)

(11)

(式中、Xは、ハロゲン原子を表し、R₆～R₆は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表す。)

【請求項6】 (C) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の水酸基が、フェノール性水酸基である請求項2～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 (C) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の水酸基が、一般式(12)で示されるフェノール性水酸基である請求項2～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

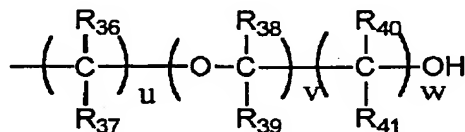


50 (12)

(式中、 R_{30} 、 R_{31} は、それぞれ独立に、水素原子を表すか、炭素数1～20の一価の有機基を表し、 R_{32} ～ R_{35} は、それぞれ独立に、水素原子を表すか、水酸基または炭素数1～20の一価の有機基を表し、 t は0以上の整数を表す。)

【請求項8】(C) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の水酸基が、アルコール性水酸基である請求項2～7のいずれかに記載の樹脂組成物。

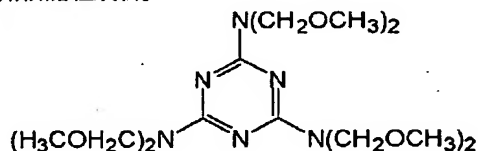
【請求項9】(C) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の水酸基が、一般式(13)で示されるアルコール性水酸基である請求項2～8のいずれかに記載の樹脂組成物。



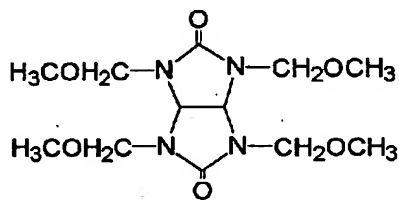
(13)

(式中、 R_{36} ～ R_{41} は、それぞれ独立に、水素原子を表すか、炭素数1～20の一価の有機基を表し、 u 、 v は0以上の整数を表し、 w は1以上の整数を表す。)

【請求項10】(B) 電磁線または熱により酸を発生する化合物と、(C) 分子内に水酸基を有し、重量平均分子量が1,000～50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と、下記式(14)および(15)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物とを含有してなることを特徴とする3層レジスト中間層用樹脂組成物。



(14)



(15)

【請求項11】(C) 分子内に水酸基を有し、重量平均分子量が1,000～50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂からなることを特徴とする3層レジスト中間層用樹脂組成物。

【請求項12】(C) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂が、請求項7記載の一般式(12)で示されるフェノール性水酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサン樹脂である請求項11記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、3層レジスト中間層用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIやバブルメモリ素子等の製造における半導体基板のパターン形成においては、有機系のレジストとX線露光等とを組み合わせるリソグラフィ法が用いられている。近年、パターン寸法が微細化するに当たって、パターン精度の向上が求められており、そのため3層レジスト法が開発されてきた。3層レジスト法は、基板上にノボラック樹脂よりなるi線用レジスト等を塗布し、これを熱硬化させることにより有機溶媒に不溶性の平坦化層を形成し、その上に中間層を塗布し、熱硬化させ、最後に上層レジストを塗布し、上層レジストを露光・現像することにより形成したパターンをドライエッチングにより順次下の層に転写することで基板の加工を行う手法である。3層レジストの中間層としては、従来、スピンオンガラス(SOG)、シリコン樹脂などが知られている。しかしながら、SOGは、硬化して皮膜を形成せしめる際にクラックが入りやすいという欠点を有しており、また、その塗布液は経時変化を起こしやすく、硬化したり、ゲル化が起こるという問題があった。また、シリコン樹脂は、上層レジスト溶媒としてケトン系、芳香族系などが用いられる場合、上層レジスト塗布時に中間層が溶解したり、上層レジストとの界面にミキシング層が形成されるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上層レジスト溶媒としてケトン系、芳香族系などが用いられる場合、上層レジスト塗布時に中間層が溶解したり、上層レジストとの界面にミキシング層が形成されることがなく、経時変化が少なく保存安定性に優れ、クラックのない硬化皮膜を形成可能な3層レジスト中間層用樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

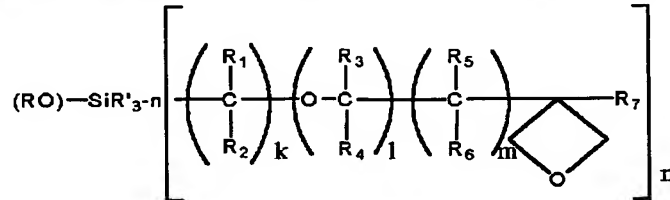
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記したような問題がない3層レジスト中間層用樹脂組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、分子内に2個以上のオキセタン基を有し、重量平均分子量が1,000～50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を含有してなる樹脂組成物が、上層レジスト溶媒としてケトン系、芳香族系などが用いられる場合、上層レジスト塗布時に中間層が溶解したり、上層レジストとの界面にミキシング層を形成することなく、経時変化が少なく保存安定性に優れており、クラックのない硬化皮膜を形成可能で、3層レジスト中間層用途に好適であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】即ち、本発明は、(A) 分子内に2個以上のオキセタン基を有し、重量平均分子量が1,000～50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と(B) 電

磁線または熱により酸を発生する化合物とを含有してなることを特徴とする3層レジスト中間層樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】次に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の3層レジスト中間層樹脂組成物は、分子内に2個以上のオキセタン基を有し、重量平均分子量が1,000～50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と、電磁線または熱により酸を発生する化合物*



(1)

【0008】式(1)中、R₁は、メチル基またはエチル基を表す。R'₁は、メトキシ基、エトキシ基、または炭素数1～20の一価の有機基を表し、R'₁が複数の場合、互いに同一であっても異なってもよい。R₁～R₆は、水素原子を表すか、または炭素数1～20の一価の有機基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。k、l、mは、0～20の整数を表し、nは1～3の整数を表す。

【0009】炭素数1～20の一価の有機基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～20の分岐状脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基などが挙げられ、炭素数1～6の直鎖状炭化水素基、炭素数3～6の分岐状炭化水素基、炭素数3～6の環状炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0010】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、2-クロロエチル基、2,2-ジクロロエチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,1-ジクロロエチル基などが挙げられる。ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～20の分岐状脂肪族炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基などが挙げられる。ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6～20の芳香族炭化水素基の置換

*とを含有してなる。ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の重量平均分子量は、1,000～50,000であることが必要であり、1,000～20,000であることが好ましい。本発明のポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の重量平均分子量が、1,000未満であったり、50,000を超えると成膜性に問題が生じる。

【0007】(A)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂は、一般式(1)で示される有機けい素化合物2分子以上を反応させることにより得ることができる。

基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、エチニル基、プロベニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、トリル基、キシリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、トリメチルナフチル基、エチルナフチル基、メチルアンスリル基、エチルアンスリル基などが挙げられる。

【0011】(A)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂は、一般式(1)で示される有機けい素化合物2分子以上を反応させることにより得ることができるが、該反応は、通常、酸触媒またはアルカリ触媒の存在下に実施される加水分解反応である。酸触媒としては、例えば、塩酸、酢酸などが挙げられ、アルカリ触媒としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミンなどが挙げられる。

【0012】また、(A)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂は、一般式(1)で示されるオキセタニルアルコキシラン2分子以上と一般式(2)～(5)で示されるオルガノアルコキシサイドの少なくとも1分子とを反応させることによっても得ることができる。

【0013】(RO)₂Si (2)

(RO)₃SiR₁ (3)

(RO)₂SiR₁R₂ (4)

(RO)₂SiR₁R₂R₃ (5)

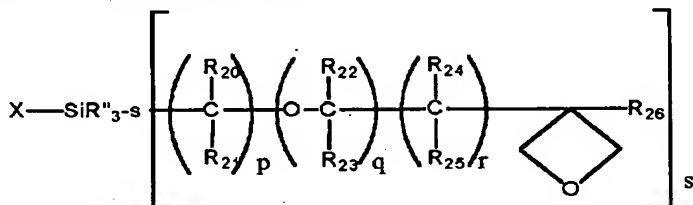
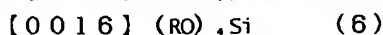
式中、R₁は、メチル基またはエチル基を表す。R₂～R₃は、炭素数1～20の一価の有機基を表し、同一でも異なってもよい。炭素数1～20の一価の有機基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0014】一般式(1)で示されるオキセタニルアル

・コキシシラン2分子以上と一般式(2)～(5)で示されるオルガノアルコキサイドの少なくとも1分子との反応も、通常、酸触媒またはアルカリ触媒の存在下に実施される加水分解反応である。

【0015】さらに、(A)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂は、一般式(6)～(7)で示されるオルガノアルコキサイドの少なくとも一つを加水分解して得られるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の少なくとも1*

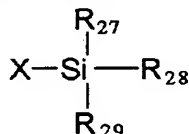
*分子と、一般式(10)で示される有機けい素化合物(オキセタニルハロゲンシラン)2分子以上とを反応させることによって得ることができる。



(10)

【0017】式中、Xは、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)を表す。Rは、メチル基またはエチル基を表す。R', R₁, R₂, R₃は、炭素数1～20の一価の有機基を表し、R₄, R₅, R₆は、水素原子を表すか、または炭素数1～20の一価の有機基を表し、同一であっても異なっているもよい。p, q, rは、0～20の整数を表し、互いに同一であっても異なっているもよい。sは、1～3の整数を表す。炭素数1～20の一価の有機基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0018】(A)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂は、一般式(11)で示される有機けい素化合物で末端封止された樹脂であってもよい。



(11)

式中、Xは、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)を表す。R₁, R₂, R₃は、炭素数1～20の一価の有機基を表し、同一であっても異なっているもよい。炭素数1～20の一価の有機基としては、前記と同じものが挙げられる。一般式(11)で表される有機けい素化合物としては、例えば、トリメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、ジクロロメチルジメチルクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシランなどを挙げる事ができる。

【0019】(A)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂としては、例えば、3-[(3'-エチル-3'-オキセタニル)メチルオキシ]プロピルシルセスキオキサン、3-[(3'-オキセタニル)メチルオキシ]プロピルシルセスキオキサン、3-[(3'-メチル-3'-オキセタニル)メチルオキシ]プロピルシルセスキオキサン、3-[(3'-プロピル-3'-オキセタニル)メチルオ

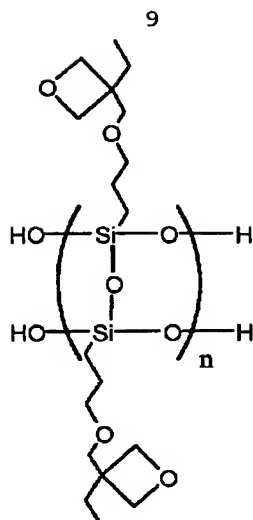
20

30

40

50

キシ]プロピルシルセスキオキサン、3-[(3'-ブチル-3'-オキセタニル)メチルオキシ]プロピルシルセスキオキサン、3-[(2'-エチル-3'-オキセタニル)エチルオキシ]プロピルシルセスキオキサン、3-[(1'-エチル-3'-オキセタニル)エチルオキシ]プロピルシルセスキオキサン、3-[(3'-エチル-3'-オキセタニル)プロピルオキシ]プロピルシルセスキオキサン、2-[(3'-エチル-3'-オキセタニル)メチルオキシ]エチルシルセスキオキサン、2-[(3'-オキセタニル)メチルオキシ]エチルシルセスキオキサン、2-[(3'-メチル-3'-オキセタニル)メチルオキシ]エチルシルセスキオキサン、2-[(3'-プロピル-3'-オキセタニル)メチルオキシ]エチルシルセスキオキサン、2-[(3'-ブチル-3'-オキセタニル)メチルオキシ]エチルシルセスキオキサン、2-[(2'-エチル-3'-オキセタニル)エチルオキシ]エチルシルセスキオキサン、2-[(1'-エチル-3'-オキセタニル)エチルオキシ]エチルシルセスキオキサン、2-[(3'-エチル-3'-オキセタニル)プロピルオキシ]エチルシルセスキオキサンなどが挙げられる。これらの中で、3-[(3'-エチル-3'-オキセタニル)メチルオキシ]プロピルシルセスキオキサン(下記構造式)が好ましく使用される。



【0020】(B)電磁線または熱により酸を発生する化合物としては、例えば、光酸発生剤、光カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤などが挙げられる。

光酸発生剤としては、例えば、[シクロヘキシルー(2-シクロヘキサノニル)ーメチル]スルホニウム トリフルオロメタンスルフォネート、ビス(p-トリルスルフォニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルフォニル)ジアゾメタン、ターシャリーブチルカルボニルメチルーテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルフォネートなどが挙げられる。光酸発生剤としては、前記のものほかに、特開平11-202495号公報記載の化合物などを使用することもできる。

【0021】光カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤としては、例えば、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、ホスフェート塩、アンチモネート塩などを挙げることができる。具体的には、ロードシル2074、アデカオプトマ-SP-150、アデカオプトマ-SP-152、アデカオプトマ-SP-170、アデカオプトマ-SP-172、アデカオプトンCPシリーズなどが挙げられる。また、前記のものほかに、特開平9-118663号公報記載の化合物も使用することができる。

【0022】光酸発生剤、光カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤の添加量は特に限定されないが、(A)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂に対して、0.1重量%~20重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5重量%~10重量%である。0.1重量%未満では硬化しない傾向があり、また20重量%を超えると添加量に見合った効果が認められない傾向がある。

【0023】本発明の3層レジスト中間層用樹脂組成物は、(A)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂、(B)電磁線または熱により酸を発生する化合物に加えて、

(C)分子内に水酸基を有し、重量平均分子量が1,000~50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を含有してもよい。(C)分子内に水酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサン樹脂は、オルガノアルコ

キシシランを酸触媒またはアルカリ触媒で水の存在下で縮合した後、保護された水酸基を有するクロロシラン化合物で末端のシラノール基を封止し、水酸基を脱保護することにより得ることができる。また、保護された水酸基を有するオルガノアルコキシシランを酸触媒またはアルカリ触媒で水の存在下で縮合した後、水酸基を脱保護することによっても得ることができる。(C)ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の重量平均分子量は、1,000~50,000であることが好ましく、1,000~20,000であることがより好ましい。本発明のポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の重量平均分子量が、1,000未満であったり、50,000を超えると成膜性に問題が生じる傾向がある。

【0024】オルガノアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシランなどのオルガノメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシランなどのオルガノエトキシシランなどが挙げられる。

【0025】酸触媒、アルカリ触媒としては、前記と同じものが挙げられる。

【0026】保護された水酸基を有するクロロシランは、分子内に保護された水酸基とビニル基、アリル基等の不飽和結合とを有する化合物と、ジアルキルクロロヒドロシラン化合物とを、遷移金属触媒の存在下、ヒドロシリル化することにより容易に製造することができる。また、分子内に保護された水酸基を有する有機金属化合物とジアルキルジクロロシラン化合物との縮合反応によっても容易に製造することができる。

【0027】水酸基の保護基としては、例えば、アルキル基、シリル基、エステル基等を挙げることができる。具体的には、アルキル基としては、メトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、t-ブトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2,2,2-トリクロロエトキシメチル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-メチルー1-メトキシエチル基、1-(イソプロポキシ)エチル

基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2-(フェニルセレンル)エチル基、 α -ブチル基、ベンジル基、3-メチル-2-ビコリルN-オキシド基、ジフェニルメチル基、5-ジベンゾスベリル基、トリフェニルメチル基、9-アンスリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、 α -ブチルジメチルシリル基、(トリフェニルメチル)ジメチルシリル基、 α -ブチルジフェニルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、メチルジ α -ブチルシリル基、トリベンジルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、ホルミル基、アセチル基、3-フェニルプロピオネート基、3-ベンゾイルプロピオネート基、イソブチレート基、4-オキソペンタノエート基、ビバロエート基、アダマントエート基、ベンゾエート基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、ベンジルカーボネート等を例示することができる。

【0028】分子内に保護された水酸基とビニル基、アシル基等の不飽和結合とを有する化合物としては、例えば、メトキシメチルビニルエーテル、ベンジルオキシメチルビニルエーテル、 α -ブチオキシメチルビニルエーテル、2-メトキシエトキシメチルビニルエーテル、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチルビニルエーテル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチルビニルエーテル、テトラハイドロピラニルビニルエーテル、3-プロモテトラハイドロピラニルビニルエーテル、テトラハイドロチオピラニルビニルエーテル、4-メトキシテトラハイドロピラニルビニルエーテル、テトラハイドロフランビニルエーテル、1-エトキシエチルビニルエーテル、1-メチル-1-メトキシエチルビニルエーテル、1-(イソプロポキシ)エチルビニルエーテル、2, 2, 2-トリクロロエチルビニルエーテル、2-(フェニルセレンル)エチルビニルエーテル、 α -ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、3-メチル-2-ビコリルN-オキシドビニルエーテル、ジフェニルメチルビニルエーテル、5-ジベンゾスベリルビニルエーテル、トリフェニルメチルビニルエーテル、9-アンスリルビニルエーテル、トリメチルシリルビニルエーテル、トリエチルシリルビニルエーテル、イソプロピルジメチルシリルビニルエーテル、 α -ブチルジメチルシリルビニルエーテル、(トリフェニルメチル)ジメチルシリルビニルエーテル、 α -ブチルジフェニルシリルビニルエーテル、メチルジイソプロピルシリルビニルエーテル、メチルジ α -ブチルシリルビニルエーテル、トリベンジルシリルビニルエーテル、トリイソプロピルシリルビニルエーテル、トリフェニルシリルビニルエーテル、ホルミルビニルエーテル、アセチルビニルエーテル、3-フェニルプロピオネートビニルエーテル、3-ベンゾイルプロピオネートビニルエーテル、イソブチレートビニル

10

20

30

40

50

エーテル、4-オキソペンタノエートビニルエーテル、ビバロエートビニルエーテル、アダマントエートビニルエーテル、ベンゾエートビニルエーテル、メトキシカルボニルビニルエーテル、エトキシカルボニルビニルエーテル、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニルビニルエーテル、イソブチルオキシカルボニルビニルエーテル、ベンジルカーボネートビニルエーテル、メトキシメチルアリルエーテル、ベンジルオキシメチルアリルエーテル、 α -ブチオキシメチルアリルエーテル、2-メトキシエトキシメチルアリルエーテル、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチルアリルエーテル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチルアリルエーテル、テトラハイドロピラニルアリルエーテル、3-プロモテトラハイドロピラニルアリルエーテル、テトラハイドロチオピラニルアリルエーテル、4-メトキシテトラハイドロピラニルアリルエーテル、テトラハイドロフランアリルエーテル、1-エトキシエチルアリルエーテル、1-メチル-1-メトキシエチルアリルエーテル、1-(イソプロポキシ)エチルアリルエーテル、2, 2, 2-トリクロロエチルアリルエーテル、2-(フェニルセレンル)エチルアリルエーテル、 α -ブチルアリルエーテル、ベンジルアリルエーテル、3-メチル-2-ビコリルN-オキシドアリルエーテル、ジフェニルメチルアリルエーテル、5-ジベンゾスベリルアリルエーテル、トリフェニルメチルアリルエーテル、9-アンスリルアリルエーテル、トリメチルシリルアリルエーテル、トリエチルシリルアリルエーテル、イソプロピルジメチルシリルアリルエーテル、 α -ブチルジメチルシリルアリルエーテル、(トリフェニルメチル)ジメチルシリルアリルエーテル、 α -ブチルジフェニルシリルアリルエーテル、メチルジイソプロピルシリルアリルエーテル、メチルジ α -ブチルシリルアリルエーテル、トリベンジルシリルアリルエーテル、トリイソプロピルシリルアリルエーテル、トリフェニルシリルアリルエーテル、ホルミルアリルエーテル、アセチルアリルエーテル、3-フェニルプロピオネートアリルエーテル、3-ベンゾイルプロピオネートアリルエーテル、イソブチレートアリルエーテル、4-オキソペンタノエートアリルエーテル、ビバロエートアリルエーテル、アダマントエートアリルエーテル、ベンゾエートアリルエーテル、メトキシカルボニルアリルエーテル、エトキシカルボニルアリルエーテル、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニルアリルエーテル、イソブチルオキシカルボニルアリルエーテルなどが挙げられる。

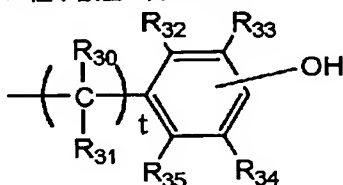
【0029】ジアルキルクロロヒドロシラン化合物としては、例えば、ジメチルクロロシラン、ジエチルクロロシラン、メチルエチルクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、エチルフェニルクロロシラン、ジプロピルクロロシラン、ジトリルクロロシラン、ジナフチルクロロシランなどが挙げられる。

13

【0030】遷移金属触媒としては、例えば、塩化白金酸、ヘキサクロロ白金酸カリウム、ヘキサクロロ白金酸テトラブチルアンモニウム、ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどを挙げられる。

【0031】(c) ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の水酸基は、フェノール性水酸基またはアルコール性水酸基であることが好ましい。

フェノール性水酸基としては、一般式(12)で示されるフェノール性水酸基が好ましい。

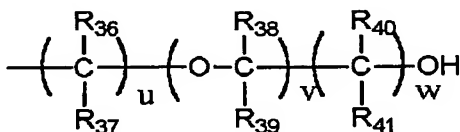


(12)

【0032】式中、 R_{30} 、 R_{31} は、水素原子を表すか、炭素数1~20の一価の有機基を表す。 R_{32} ~ R_{36} は、水素原子を表すか、水酸基、または炭素数1~20の一価の有機基を表す。 t は、0以上の整数を表す。

炭素数1~20の一価の有機基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0033】アルコール性水酸基としては、一般式(13)で示されるアルコール性水酸基であることが好ましい。



(13)

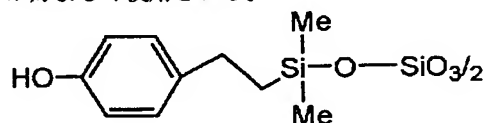
式中、 R_{36} ~ R_{41} は、水素原子を表すか、炭素数1~20の一価の有機基を表す。 u 、 v は0以上の整数を表し、 w は1以上の整数を表す。

炭素数1~20の一価の有機基としては、前記と同じものが挙げられる。

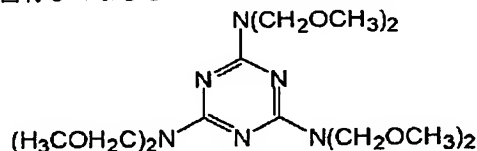
【0034】(c) 分子内に水酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサン樹脂としては、例えば、2-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルジメチルシリルシルセスキオキサン、1-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルジメチルシリルシルセスキオキサン、4-ヒドロキシフェニルシルセスキオキサン、3-ヒドロキシフェニルシルセスキオキサン、2-ヒドロキシフェニルシルセスキオキサン、(4-ヒドロキシフェニル)メチルシルセスキオキサン、2-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルシルセスキオキサン、1-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルシルセスキオキサン、3-(4'-ヒドロキシフェニル)プロピルシルセスキオキサン、(4-

14

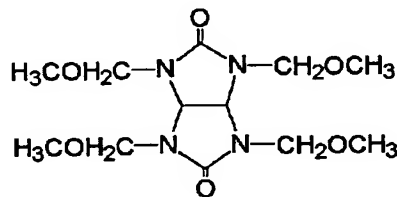
ヒドロキシ-2-メチルフェニル)シルセスキオキサン、(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シルセスキオキサン、(2,3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シルセスキオキサン、2-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルジエチルシリルシルセスキオキサン、1-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルジエチルシリルシルセスキオキサン、2-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルメチルエチルシリルシルセスキオキサン、1-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルメチルエチルシリルシルセスキオキサン、ヒドロキシメチルシルセスキオキサン、ヒドロキシエチルシルセスキオキサン、ヒドロキシプロピルシルセスキオキサン、ヒドロキシメチルオキシエチルシルセスキオキサンなどが挙げられる。これらの中で、2-(4'-ヒドロキシフェニル)エチルジメチルシリルシルセスキオキサン(下記構造式)が好ましく使用される。



【0035】また、本発明の3層レジスト中間層用樹脂組成物は、(B)電磁線または熱により酸を発生する化合物と、(C)分子内に水酸基を有し、重量平均分子量が1,000~50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と、下記式(14)および(15)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物とを含有してなるものであってもよい。



(14)



(15)

【0036】さらに、本発明の3層レジスト中間層用樹脂組成物は、(C)分子内に水酸基を有し、重量平均分子量が1,000~50,000であるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂からなるものであってもよい。

【0037】本発明の3層レジスト中間層用樹脂組成物は、例えば、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の有機溶媒に溶かすことにより任意の濃度の溶液を調整し、下層レジスト上にスピンコートして、硬化させることにより3層レジストの中間層とすることができる。硬化温度は、150~350°Cが好まし

く、180～300℃がさらに好ましい。

【0038】本発明の樹脂組成物は、上層レジストとの界面にミキシング層が形成されることなく、経時安定性に優れているおり、クラックのない硬化被膜を形成可能であることから、3層レジスト中間層に好適に使用することができる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例に基いて説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。なお、実施例で使用するポリオルガノシロセスキオキサン樹脂1～5は、下記のようにして入手または製造した樹脂を用いた。

【0040】また、実効感度、解像度および残膜率は以下のようにして測定した。

実効感度：0.18 μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

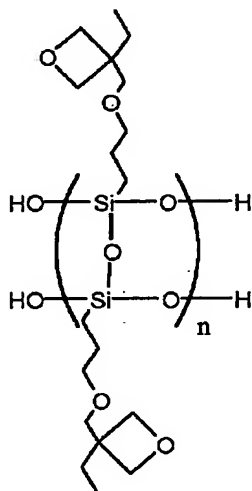
解像度：実効感度において解像するラインアンドスペースパターンの線幅で表示した。

残膜率：300℃で60秒焼成することにより形成した樹脂層の初期膜厚と、この樹脂層をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/γブチロラクトン=95/5または2-ヘプタノン/γブチロラクトン=95/5の溶媒に1分間浸漬、乾燥した後の膜厚から、

(浸漬後膜厚/初期膜厚)×100(%)

の式より算出した。

【0041】ポリオルガノシロセスキオキサン樹脂1
重量平均分子量が10,000の東亜合成製オキセタニルシロセスキオキサン。



【0042】ポリオルガノシロセスキオキサン樹脂2
三方コック、ラバーセブタムをつけた200mL三つ口フラスコに、マグネチック攪拌子、エタノール50mL、ビリジン4.7g、トリメチルクロロシラン6.2gを入れて室温で窒素雰囲気下で攪拌した。テトラエトキシシラン20g、オキセタニルトリエトキシシラン(東亜合成製)20gを加え、pH約9のアンモニア水

11.3gをガスタイトシリンジを用いてゆっくり滴下し、さらに室温で18時間攪拌した。メチルイソブチルケトン(MIBK)100mL、水20mLを加え、さらに2時間攪拌を続けた。MIBK200mL、水100mLを加え、反応混合物を分液ロートに移し、水層を除去した。有機層をナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで残存水分を留去した。

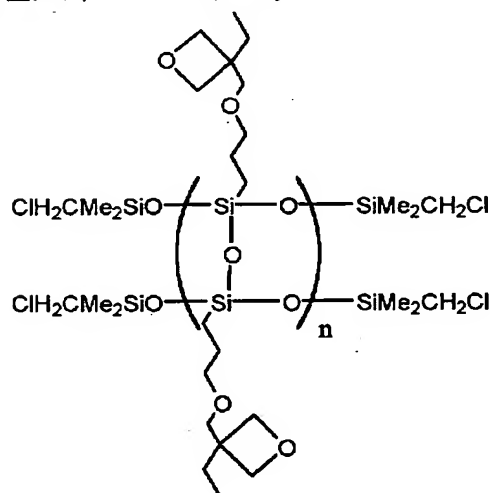
得られた反応混合物にビリジン3.1g、クロロメチルジメチルクロロシラン5.45gを加え、室温で18時間反応させた。

反応終了後、反応溶液を分液ロートを用いて水洗して、ビリジン塩を除去した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去して粗製のシロキサン樹脂を得た。得られた粗製のシロキサン樹脂をヘキサンで4回洗浄し、MIBKに再溶解させた。得られたシロキサン樹脂のMIBK溶液をシリカゲルカラムを通して残存ビリジンを除去した。

得られたシロキサン樹脂のMIBK溶液をロータリーエバポレーターで濃縮することによりクロロメチルジメチルシリル基で末端シラノール基が封止されたオキセタニルシロセスキオキサン樹脂8gが得られた。

得られたシロキサン樹脂は、濃縮状態でも安定であり、ゲル化を起こさなかった。GPC測定の結果、重量平均分子量は9,700であった。

30



40

【0043】ポリオルガノシロセスキオキサン樹脂3
滴下ロート、メカニカルスターラー、ジムロートを付けた2L三つ口フラスコに、テトラエトキシシラン187g、白金触媒を用いたtブトキシシレンとジメチルクロロシランとのヒドロシリル化反応で合成した2-(4'-tブトキシフェニル)エチル-ジメチルクロロシラン(α付加体、β付加体の混合物)119g、エタノール100mLを入れて攪拌した。反応容器をウォーターバスにつけ、混合物に水65gをゆっくり滴下した。滴下終了後、ウォーターバスをオイルバスに換え、反応容器を65℃で3時間反応を行った。メチルイソブ

50

チルケトン (MIBK) 100 ml を加え、フラスコにディーン・スタークトラップを取り付け、反応混合物中に窒素を 0.5 L/分 でバブリングして溶媒を留去しながら 15 時間さらに反応を継続した。

反応終了後、MIBK を 300 ml 加え、ロータリーエバポレーターで反応混合物を濃縮してエタノールを留去した。

得られたシロキサン樹脂の MIBK 溶液にピリジン 21 g、2-(4'-tブトキシフェニル)エチル-ジメチルクロロシラン 60 g を加え、60 °C で 3 時間反応させた。反応液を分液ロートに移し、300 ml の水で 3 回水洗した。

水層を分離した後、有機層をメカニカルスターラー、ジムロートをつけた 2 L 三つ口フラスコに移し、6 N 塩酸 100 ml を加え、70 °C で反応させた。反応液をサンプリングし、NMR で t ブチル基のシグナルが消失するまで反応を行った。

反応液を分液ロートに移し、水層が弱酸性になるまで水洗を行った。有機層をロータリーエバポレーターで溶媒を留去することにより粗製のシロキサン樹脂を得た。

得られた粗製のシロキサン樹脂を 500 ml のエタノールに溶解し、攪拌しながらヘキサン 1500 ml を加えて低分子成分を除去した。精製操作を 2 回繰り返す目的のシロキサン樹脂 112 g を得た。

得られたシロキサン樹脂は、濃縮状態でも安定であり、ゲル化を起こさなかった。GPC 測定の結果、重量平均分子量は 4,000 であった。

【0044】ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂 42 L の分液ロートに MIBK 600 ml、SOG の 30 % エタノール溶液 (住友化学製) 150 ml を入れ、水洗した。MIBK を 300 ml 加え、ロータリーエバポレーターで反応混合物を濃縮して更にエタノールを留去した。

得られたシロキサン樹脂の MIBK 溶液にピリジン 6 g、2-[2'-(トリメチルシロキシ)エチルオキシ]エチル-ジメチルクロロシラン 19.5 g を加え、室温で 36 時間反応させた。クロロメチルジメチルクロロシラン 10 g、ピリジン 5.5 g を加えてさらに 9.5 時間反応させた。

反応液を分液ロートに移し、3 回水洗した。

水層を分離した後、有機層をメカニカルスターラー、ジムロートをつけた 1 L 三つ口フラスコに移し、6 N 塩酸 10 ml を加え、室温で 18 時間反応させた。

反応液を分液ロートに移し、水層が中性になるまで水洗を行った。有機層をロータリーエバポレーターで溶媒を留去することにより粗製のシロキサン樹脂を得た。

得られた粗製のシロキサン樹脂を 100 ml のエタノールに溶解し、攪拌しながら水を加えて高分子成分を析出させ、目的のシロキサン樹脂 10 g を得た。

得られたシロキサン樹脂は、濃縮状態でも安定であり、

ゲル化を起こさなかった。GPC 測定の結果、重量平均分子量は 4100 であった。

【0045】樹脂 5

滴下ロート、メカニカルスターラー、ジムロートをつけた 2 L 三つ口フラスコに、テトラエトキシシラン 187 g、白金触媒を用いた t ブトキシシレンとジメチルクロロシランとのヒドロシリル化反応で合成した 2-(4'-tブトキシフェニル)エチル-ジメチルクロロシラン (α 付加体、β 付加体の混合物) 130.9 g、エタノール 133 ml を入れて攪拌した。反応容器をウォーターバスにつけ、混合物に水 73.4 g をゆっくり滴下した。滴下終了後、ウォーターバスをオイルバスに換え、反応容器を 65 °C で 1 時間反応を行った。フラスコにディーン・スタークトラップを取り付け、反応混合物中に窒素を 0.5 L/分 でバブリングして溶媒を留去しながら 15 時間さらに反応を継続した。

反応終了後、MIBK を 300 ml 加え、ロータリーエバポレーターで反応混合物を濃縮してエタノールを留去した。

得られたシロキサン樹脂の MIBK 溶液を分液ロートに移し、300 ml の水で 3 回水洗した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、2-ヘプタノンを加え、ロータリーエバポレーターで溶媒置換をし、固形分 36.2 % の 2-ヘプタノン溶液を得た。

得られたシロキサン樹脂は、濃縮状態でも安定であり、ゲル化を起こさなかった。GPC 測定の結果、重量平均分子量は 7,000 であった。

【0046】実施例 1~4

シリコン基板上にノボラック樹脂よりなる i 線レジストに架橋剤を添加したものを塗布して 200 °C、60 秒の条件で焼成することにより 3 層レジストプロセスの下層を形成した。次に、ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を 100 部、下記一般式 (16)、(17)、(18) で表されるいずれかの酸発生剤 1 部を 2-ヘプタノン/γブチロラクトン (95/5) に溶解し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターでろ過して塗布液を調整した。この塗布液を下層上に塗布し、200 °C で 60 秒焼成することにより中間層を形成した。この中間層の上に ArF レジスト PAR-700 (住友化学工業製) を塗布し、110 °C で 60 秒ベークすることにより 0.335 μm 厚の上層レジストを形成した。ArF エキシマーステッパー [(株) ニコン製の "NSR ArF", NA=0.55 σ=0.60] を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上に 115 °C 60 秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間のバドル現象を行った。

【0047】実施例 5~12

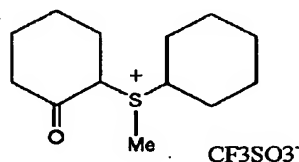
シリコン基板上にノボラック樹脂よりなる i 線レジスト

に架橋剤を添加したものを塗布して200℃、60秒の条件で焼成することにより3層レジストプロセスの下層を形成した。次に、ポリオルガノシロセスキオキサン樹脂を100部、下記一般式(16)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)で表されるいずれかの酸発生剤1部および架橋剤5部を2-ヘプタノン/γブチロラクトン(95/5)に溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターでろ過して塗布液を調整した。この塗布液を下層上に塗布し、200℃で60秒焼成することにより中間層を形成した。この中間層の上にArFレジストPAR-700(住友化学工業製)を塗布し、110℃で60秒ベークすることにより0.335μm厚の上層レジストを形成した。ArFエキシマーステッパー〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55 σ=0.60〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて115℃60秒間ポストエキスポジャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現象を行った。

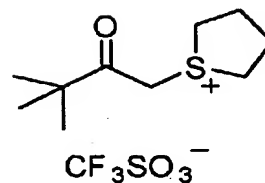
【0048】実施例13~20

表2に示すポリオルガノシロキサン樹脂100部、および架橋剤25部を2-ヘプタノンに溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターでろ過して塗布液を調整した。この塗布液をシリコン基板上に塗布し、300℃で60秒焼成することにより約0.1μmの樹脂層を形成した。この樹脂層の初期膜厚と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/γブチロラクトン=95/5または2-ヘプタノン/γブチロラクトン=95/5の溶媒に1分間浸漬、乾燥した後の膜厚を測定し残膜率を算出した。

【0049】

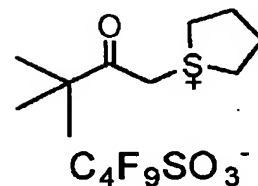


【0050】



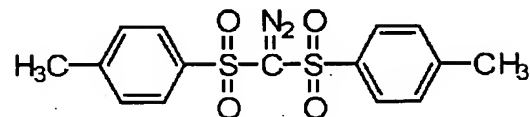
(17)

【0051】



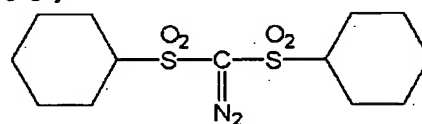
(18)

【0052】



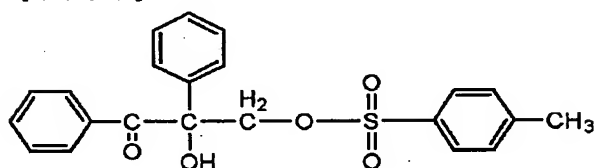
(19)

【0053】



(20)

【0054】



(21)

【0055】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	架橋剤	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
実施例1	樹脂1	(16)	無し	31	0.16
実施例2	樹脂1	(17)	無し	25	0.16
実施例3	樹脂1	(18)	無し	29	0.16
実施例4	樹脂2	(16)	無し	27	0.15
実施例5	樹脂3	(16)	樹脂1	21	0.17
実施例6	樹脂4	(16)	樹脂1	27	0.16
実施例7	樹脂3	(19)	樹脂1	29	0.16
実施例8	樹脂3	(20)	樹脂1	27	0.16
実施例9	樹脂3	(17)	樹脂1	27	0.16
実施例10	樹脂3	(18)	樹脂1	29	0.16
実施例11	樹脂3	(17)	(14)	38	0.15
実施例12	樹脂3	(21)	(15)	23	0.15

実施例5～10は下層膜厚0.5μm、中間層膜厚0.03μm、実施例11、12は下層膜厚0.3μm、中間層膜厚0.09μmで評価を行った。

*【0056】

【表2】

*20

例 No.	樹脂	架橋剤	残膜率 (%)	
			P/G=95/5	MAG=95/5
実施例13	樹脂5	無し	100.7	101.1
実施例14	樹脂5	LS-7970*1	100.1	100.2
実施例15	樹脂5	ESGN195*2	99.7	99.6
実施例16	樹脂5	CEL2021P*3	98.4	98.1
実施例17	樹脂5	CEL2081*3	100.2	99.9
実施例18	樹脂5	GT403*3	100.2	100.1
実施例19	樹脂5	エポライト4000*4	100.8	101.1
実施例20	樹脂5	エポライト3002*4	100.7	101.3

P: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

M: 2-ヘプタノン

G: γ-ブチロラクトン

*1: 信越化学製

*2: 住友化学製

*3: ダイセル化学製

*4: 共栄社化学製

*【0057】

【発明の効果】本発明によれば、レジスト溶媒としてケトン系、芳香族系などが用いられる場合でも上層レジスト塗布時に中間層が溶解したり、上層レジストとの界面にミキシング層を形成することなく、経時変化が少なく保存安定性に優れており、クラックのない硬化皮膜を形成可能で、3層レジスト中間層用途に好適な樹脂組成物を提供することが可能となる。

*40

フロントページの続き

(72)発明者 森馬 洋
大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98
号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA11 AA13 AA18 AB16 DA14
DA29 DA40
4J035 BA12 CA071 FB07 LA03
LB16